

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2000年10月 6日

出 願 番 号

Application Number: 特願2000-308313

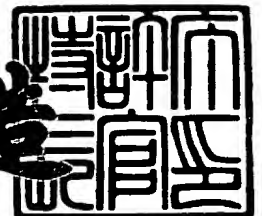
出 願 人

Applicant(s): ソニー株式会社

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3077588

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000812802

【提出日】 平成12年10月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/00  
H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 酒井 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 福嶋 弦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 久山 純司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 細谷 守

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質の製造方法及び非水電解質電池の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Li_xFe_{1-y}M_yPO_4$  (但し、式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ であり、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbのうち少なくとも1種以上である。) で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程により得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程とを備え、且つ上記の何れかの工程で炭素材料を添加し、

上記ミリング工程後において、合成原料のタップ密度を  $0.4 \text{ g/cc}$  以上、 $2.0 \text{ g/cc}$  以下とすること

を特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項2】 上記一般式  $Li_xFe_{1-y}M_yPO_4$  で表される化合物として、一般式  $Li_xFePO_4$  (但し、式中、 $0 < x \leq 1$  である。) で表される化合物を合成すること

を特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項3】 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、

上記正極活物質を製造する際に、一般式  $Li_xFe_{1-y}M_yPO_4$  (但し、式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ であり、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbのうち少なくとも1種以上である。) で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程により得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程とを行い、且つ上記の何れかの工程で炭素材料を添加し、

上記ミリング工程後において、合成原料のタップ密度を  $0.4 \text{ g/cc}$  以上、 $2.0 \text{ g/cc}$  以下とすること

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項 4】 上記一般式  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  で表される化合物として、一般式  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (但し、式中、 $0 < x \leq 1$  である。) で表される化合物を合成すること

を特徴とする請求項 3 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 5】 上記非水電解質が、液系電解質であることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 6】 上記非水電解質が、ポリマー電解質であることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムを可逆的にドーブ及び脱ドーブ可能な正極活物質の製造方法及びこの正極活物質を用いた非水電解質電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電源として、繰り返して充放電が可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池やアルカリ蓄電池、非水電解質二次電池等が知られている。

【0003】

上述したような二次電池の中でも特に、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。

【0004】

リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極および負極と、非水電解質とから構成されており、その充電反応は、正極においてリチウムイオンが電解液中にデインターカレーションし、負極では負極活物質中にリチウムイオンがインターカレーションすることによって進行する。逆に放電する場合には、上記の逆反応が進行し、正極においては、リチウムイオンがインターカレーションする。すなわち、正極からのリチウム

イオンが負極活物質に出入りする反応を繰り返すことによって充放電を繰り返すことができる。

【0005】

現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、高エネルギー密度であり、電池電圧が高いこと等から、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等が用いられている。

【0006】

しかし、これらの正極活物質は、クラーク数の低い金属元素をその組成中に有しているため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題がある。また、これらの正極活物質は、毒性も比較的高く、環境に与える影響も大きいことから、これらに代わる新規正極活物質が求められている。

【0007】

これに対し、オリビン構造を有する $\text{LiFePO}_4$ をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることが提案されている。 $\text{LiFePO}_4$ は、体積密度が $3.6 \text{ g/cm}^3$ と大きく、 $3.4 \text{ V}$ の高電位を発生し、理論容量も $170 \text{ mAh/g}$ と大きい。また、 $\text{LiFePO}_4$ は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能な $\text{Li}$ を、 $\text{Fe}$ 原子1個당りに1個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。しかも $\text{LiFePO}_4$ は、資源的に豊富で安価な材料である鉄をその組成中に有しているため、上述の $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等と比較して低コストであり、また、毒性も低いいため環境に与える影響も小さい。

【0008】

しかしながら、 $\text{LiFePO}_4$ の電子伝導率は低いため、 $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いた場合、電池の内部抵抗が増大することがある。その結果、電池の内部抵抗の増大に起因して電池の閉回路時の分極電位が大きくなり、電池容量が減少してしまうという問題がある。また、 $\text{LiFePO}_4$ の真密度は従来の正極材量と比較して低いため、 $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いた場合、活物質充填率を十分に高めることができず、電池のエネルギー密度を十分に高めることができないという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、 $\text{LiFePO}_4$ よりも電子伝導性に優れる正極活物質として、オリビン構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ （但し、式中、 $0 \leq x \leq 1$ である。）で表される化合物と炭素材料との複合体（以下、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体と称する。）を使用することが提案されている。

【0010】

ところで、電池特性の向上を図るためには、不純物が含有されていない正極活物質を用いて非水電解質二次電池を製造する必要がある。

【0011】

正極活物質として用いられ、上記オリビン構造を有する $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 炭素複合体を製造する方法としては、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ の合成原料を混合し、所定の温度で焼成し、且つ何れかの時点で炭素材料を添加する方法が提案されている。

【0012】

しかしながら、焼成工程において合成原料を焼結し、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ を合成する合成反応を円滑に進行させることは困難であるため、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 炭素複合体の単相合成は実現されていないのが現状である。

【0013】

つまり、確実に $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 炭素複合体を単相合成する手法は確立されておらず、単相合成された $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 炭素複合体を用いた非水電解質二次電池も実現されていない。

【0014】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 炭素複合体および $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 炭素複合体のFeの一部を他の金属元素で置換してなる炭素複合体、すなわち、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 炭素複合体（但し、式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ であり、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbのうち少なくとも1種以上である。）を確実に単相合成し、優れた電池特性を実現する正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。また、このようにして製造され

た  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  炭素複合体を正極活物質として用いることにより、電池容量やサイクル特性といった電池特性に優れる非水電解質電池の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0015】

## 【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ （但し、式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ であり、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbのうち少なくとも1種以上である。）で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程により得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程とを備え、且つ上記の何れかの工程で炭素材料を添加し、上記ミリング工程後において、合成原料のタップ密度を  $0.4 \text{ g/cc}$  以上、 $2.0 \text{ g/cc}$  以下とすることを特徴とする。

## 【0016】

以上の工程を経る本発明に係る正極活物質の製造方法によれば、ミリング工程後の合成原料のタップ密度を上述のように規定しているので、合成原料は十分に微細化されており、焼成工程において合成原料同士が接触する接触面積が十分に確保されている。したがって、この正極活物質の製造方法によれば、焼成工程における合成反応の反応効率が良く、単相合成された  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  炭素材料との複合体、つまり、不純物が含有されていない正極活物質が製造される。なお、ミリングとは粉碎・混合同時に行うことをいう。

## 【0017】

また、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、上記正極活物質を製造する際に、一般式  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ （但し、式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ であり、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbのうち少なくとも1種以上である。）で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、



上記混合工程により得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程とを行い、且つ上記の何れかの工程で炭素材料を添加し、上記ミリング工程後において、合成原料のタップ密度を  $0.4 \text{ g/cc}$  以上、 $2.0 \text{ g/cc}$  以下とすることを特徴とする。

## 【0018】

以上の工程を経る本発明に係る非水電解質電池の製造方法によれば、正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  と炭素材料との複合体が確実に単相合成されるので、電池容量やサイクル特性といった電池特性に優れる非水電解質電池が製造される。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

## 【0020】

本発明を適用して製造される非水電解液電池 1 は、図 1 に示すように、負極 2 と、負極 2 を収容する負極缶 3 と、正極 4 と、正極 4 を収容する正極缶 5 と、正極 4 と負極 2 との間に配されたセパレータ 6 と、絶縁ガスケット 7 とを備え、負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液が充填されてなる。

## 【0021】

負極 2 は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極 2 は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

## 【0022】

リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、炭素材料や金属酸化物などの層状化合物を用いることができる。

## 【0023】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池において負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いること

ができる。

【0024】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0025】

正極4は、例えばアルミニウム箔等からなる正極集電体上に、リチウムを電気化学的に放出することが可能であり、且つ吸蔵することも可逆的に可能である正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。

【0026】

正極活物質としては、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ と炭素材料との複合体を用いる。この複合体は、詳細な製造方法は後述するが、オリビン構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ （但し、式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ であり、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbのうち少なくとも1種以上である。）で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程により得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程とを行い、且つ上記の何れかの工程で炭素材料を添加して製造される。

【0027】

以下、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ として $\text{LiFePO}_4$ を合成し、これと炭素材料とからなる複合体（以下、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合と称する。）を正極活物質として用いる場合について説明する。なお、本発明はこれに限定されない。

【0028】

$\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体は、 $\text{LiFePO}_4$ 粒子の表面に、当該 $\text{LiFePO}_4$ 粒子の粒径に比べて極めて小とされる粒径を有する炭素材料の粒子が多数個、付着してなるものである。炭素材料は導電性を有するので、炭素材料と $\text{LiFePO}_4$ とから構成される $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体は、例えば $\text{LiFePO}_4$ と比較すると電子伝導性に優れている。すなわち、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体は、 $\text{LiFePO}_4$ 粒子の表面に付着してなる炭素粒子により電子伝導性が向上するので、 $\text{LiFePO}_4$ 本来の容量を十分に引き出される。したがって、正極活物質

として  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を用いることにより、高容量を有する非水電解液電池 1 を実現できる。

## 【0029】

$\text{LiFePO}_4$  炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量は、3 重量%以上であることが好ましい。 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量が 3 重量%未満である場合、 $\text{LiFePO}_4$  粒子の表面に付着している炭素粒子の量が十分でないため、電子伝導性向上の効果を十分に得ることができない虞がある。

## 【0030】

$\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を構成する炭素材料としては、ラマン分光法において、グラファイト（以下、Gr と称する。）のラマンスペクトルの波数  $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  に出現する回折線に対する波数  $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$  に出現する回折線の強度面積比  $A(D/G)$  が 0.3 以上であるものを好適に用いることができる。

## 【0031】

ここで、強度面積比  $A(D/G)$  は、図 2 に示すようにラマン分光法により測定された波数  $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$  に出現する G ピークと波数  $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  に出現する D ピークとのバックグラウンドを含まないラマンスペクトル強度面積比  $A(D/G)$  と定義する。また、バックグラウンドを含まないとは、ノイズ部分は含まないことを意味する。

## 【0032】

上述したように、Gr のラマンスペクトルの数あるピークの中に波数  $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$  に現れる G ピークと波数  $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  に現れる D ピークと呼ばれる 2 つのピークが観察される。このうち、D ピークは、本来 G ピーク由来のピークではなく、構造が歪んで構造の対称性が低くなったときに現れるラマン不活性のピークである。それ故、D ピークは、Gr の歪んだ構造の尺度となり、D ピークと G ピークとの強度面積  $A(D/G)$  は、Gr の a 軸方向結晶子サイズ  $L_a$  の逆数と直線的関係を有することが知られている。

## 【0033】

このような炭素材料としては、具体的には、アセチレンブラック等の非晶質系炭素材料を好ましく用いることができる。

## 【0034】

また、上述したような強度面積比  $A(D/G)$  が 0.3 以上である炭素材料は、例えば粉砕器で粉砕する等の処理を施すことで得ることができる。そして、粉砕時間を制御することにより、容易に任意の  $A(D/G)$  を有する炭素材料を得ることができる。

## 【0035】

例えば、晶質炭素材である黒鉛は、遊星型ボールミル等の強力な粉砕器を用いて粉砕することで構造が容易に破壊されて非晶質化が進み、それにしたがって強度面積比  $A(D/G)$  は増大する。つまり、粉砕器の運転時間を制御することによって任意の  $A(D/G)$ 、すなわち 0.3 以上である炭素材料を容易に得ることが可能となる。したがって、粉砕を施すことにより、炭素材料として晶質炭素系材料等も好ましく用いることができる。

## 【0036】

また、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の粉体密度は、 $2.2\text{ g/cm}^3$  以上であることが好ましい。 $LiFePO_4$ 炭素複合体は、その粉体密度が  $2.2\text{ g/cm}^3$  以上となる程度に合成原料に対してミリングが施されると、十分に微小化されたものとなる。したがって、正極活物質の充填率が向上し、高容量を有する非水電解液電池 1 を実現できる。また、 $LiFePO_4$ 炭素複合体は、上記粉体密度を満たすように微小化されているので、 $LiFePO_4$ の比表面積も増大しているといえる。つまり、 $LiFePO_4$ と炭素材料との接触面積を十二分に確保することができ、電子伝導性を向上させることが可能となる。

## 【0037】

$LiFePO_4$ 炭素複合体の粉体密度が  $2.2\text{ g/cm}^3$  未満である場合、 $LiFePO_4$ 炭素複合体は十分に圧縮されてないため、正極 4 における活物質充填率の向上が図れない虞がある。

## 【0038】

また、 $LiFePO_4$ 炭素複合体のブルナウアーエメットテラー（以下、BE

Tと称する。)比表面積は、 $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体のBET比表面積を $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすると、単位重量当たりにおける $\text{LiFePO}_4$ の比表面積を十分に大きいものとすることができ、 $\text{LiFePO}_4$ と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

## 【0039】

さらに、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の一次粒径は、 $3.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の一次粒径を $3.1 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、単位重量当たりにおける $\text{LiFePO}_4$ の比表面積を十分に大きいものとすることができ、 $\text{LiFePO}_4$ と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

## 【0040】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池において正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

## 【0041】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

## 【0042】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50 \mu\text{m}$ 以下が適当である。

## 【0043】

絶縁ガasket7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止する

ためのものである。

【0044】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0045】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0046】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも特に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ を使用することが好ましい。

【0047】

なお、本発明を適用した非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質を用いた場合にも適用可能である。ここで、固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、ゲル状電解質等の高分子固体電解質の何れも用いることができる。ここで、無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。また、高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、その高分子

化合物は、ポリ（エチレンオキサイド）や、同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系高分子、アクリレート系高分子等を単独、又は分子中に共重合、又は混合して用いることができる。この場合、例えばゲル状電解質のマトリックスとしては、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子材料を用いることができる。このような高分子材料としては、例えば、ポリ（ビニリデンフルオロライド）や、ポリ（ビニリデンフルオロライドーCO-ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）や、同架橋体などのエーテル系高分子、またポリ（アクリロニトリル）などを用いることができる。そして、これらの中でも特に、酸化還元安定性の観点からフッ素系高分子を用いることが好ましい。

## 【0048】

上述のように構成される非水電解液電池1の製造方法について、以下に説明する。

## 【0049】

まず、正極活物質として $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ と炭素材料との複合体を、以下に示す製造方法に従って合成する。

## 【0050】

この正極活物質を合成するには、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加する。 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ の合成原料としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ただし、 $n$ は水和数である。）とを用いる。

## 【0051】

以下、合成原料として、リン酸リチウム（ $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ）と、下記に示すようにして合成されるリン酸第一鉄八水和物（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）とを用い、この合成原料に炭素材料を添加した後に種々の工程を行うことにより、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体を合成する場合について説明する。

## 【0052】

まず、 $\text{LiFePO}_4$ の合成原料と炭素材料とを混合して混合物とする混合工程を行う。次いで、混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程を

行う。次いで、ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程を行う。

## 【0053】

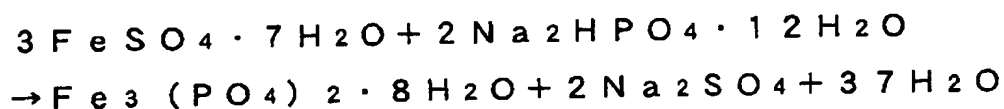
混合工程では、合成原料として、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを所定比で混合し、さらに炭素材料を添加して混合物とする。

## 【0054】

合成原料として用いるリン酸第一鉄八水和物は、硫酸鉄七水和物 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) を水に溶かしてなる水溶液に、リン酸水素二ナトリウム一二水和物 ( $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) を添加し、所定の時間放置することにより合成される。リン酸第一鉄八水和物の合成反応は、下記化1に示す反応式で表される。

## 【0055】

## 【化1】



## 【0056】

合成原料であるリン酸第一鉄八水和物には、その合成工程上、ある程度の  $\text{Fe}^{3+}$  が含まれている。合成原料に  $\text{Fe}^{3+}$  が残存すると、焼成により3価の  $\text{Fe}$  化合物が生成されるため、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の单相合成が妨げられてしまう。このため、焼成前の合成原料に還元剤を添加し、焼成時に合成原料中に含まれている  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Fe}^{2+}$  に還元する必要がある。

## 【0057】

しかし、還元剤による  $\text{Fe}^{3+}$  の  $\text{Fe}^{2+}$  への還元能力には限界があり、合成原料中の  $\text{Fe}^{3+}$  の含有率が多すぎる場合、 $\text{Fe}^{3+}$  が還元されきれずに  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体中に残存してしまうことがある。

## 【0058】

そこで、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する  $\text{Fe}^{3+}$  の含有率を、61重量%以下とすることが好ましい。合成原料であるリン酸第一鉄八水和物中の鉄総



量に対する  $\text{Fe}^{3+}$  の含有率を 61 重量%以下とあらかじめ制限することにより、焼成時において  $\text{Fe}^{3+}$  を残存させることなく、すなわち  $\text{Fe}^{3+}$  に起因する不純物を生成させることなく、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。

## 【0059】

なお、リン酸第一鉄八水和物を生成する際の放置時間が長いほど、生成物中の  $\text{Fe}^{3+}$  の含有率が多くなるので、放置時間を所定の時間に制御することにより、任意の  $\text{Fe}^{3+}$  の含有率を有するリン酸第一鉄八水和物を生成させることができる。また、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する  $\text{Fe}^{3+}$  の含有率は、メスバウア測定法により測定することができる。

## 【0060】

また、合成原料に添加される炭素材料は、合成原料のリン酸第一鉄八水和物中に含まれる  $\text{Fe}^{2+}$  が大気中の酸素や焼成等により  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化されたとしても、焼成時に  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Fe}^{2+}$  に還元する還元剤として働く。したがって、合成原料に  $\text{Fe}^{3+}$  が残存していたとしても、不純物の生成が防止され、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の単相合成が可能となる。さらに、炭素材料は、合成原料に含まれる  $\text{Fe}^{2+}$  の  $\text{Fe}^{3+}$  への酸化を防止する酸化防止剤として働く。すなわち、炭素材料は、焼成前又は焼成時において大気中及び焼成炉内に存在する酸素により、 $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  へ酸化されてしまうことを防止する。

## 【0061】

すなわち、炭素材料は、上述したように正極活物質の電子伝導性を向上させる導電剤としての働きをするとともに、還元剤及び酸化防止剤として働く。なお、この炭素材料は、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の構成要素となるので、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の合成後に除去する必要がない。従って、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の製造が効率化される。

## 【0062】

なお、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量は、3 重量%以上とすることが好ましい。 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量を 3 重量%以上とすることにより、 $\text{LiFePO}_4$  が本来有する容量及び

サイクル特性を十分に引き出すことが可能となる。

【0063】

ミリング工程では、混合工程で得られた混合物に、粉碎・混合同時に行うミリングを施す。本発明におけるミリングとは、ボールミルを用いた強力な粉碎・混合をいう。また、ボールミルとしては、例えば遊星型ボールミル、シェイカー型ボールミル、メカノフュージョン等を好適に用いることができる。

【0064】

混合工程で得られた混合物にミリングを施すことにより、合成原料及び炭素材料を均一に混合することができる。また、ミリングを施すことにより合成原料を微細化すると、合成原料の比表面積を増大させることができる。したがって、原料同士の接触点が増大し、引き続く焼成工程における合成反応を速やかに進行することが可能となる。

【0065】

本発明では、合成原料を含有する混合物にミリングを施して、合成原料のタップ密度を $0.4\text{ g/cc}$ 以上、 $2.0\text{ g/cc}$ 以下とする。特に、ミリング工程後の合成原料のタップ密度を $0.6\text{ g/cc}$ 以上、 $2.0\text{ g/cc}$ 以下とすることが好ましい。ミリング後の合成原料のタップ密度を上述のように規定しているので、合成原料は十分に微細化されており、焼成工程において合成原料同士が接触する接触面積を十分に確保することができる。したがって、この正極活物質の製造方法によれば、焼成工程における合成反応の反応効率が良く、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。その結果、高容量でありサイクル特性に優れた非水電解液二次電池1を実現できる。

【0066】

ミリングにより、タップ密度が $0.4\text{ g/cc}$ 未満である合成原料とした場合、合成原料は十分に微細化されておらず、その比表面積は小さいものとなる。このため、原料同士の接触面積が不十分となり、引き続く焼成工程における合成反応の反応効率が悪くなる。また、ミリングによりタップ密度が $2.0\text{ g/cc}$ を越える合成原料とした場合、引き続く焼成工程における合成反応が過度に進行し、 $\text{LiFePO}_4$ は過度に粒子成長してしまう。その結果、 $\text{LiFePO}_4$ の比表

面積は小さく、炭素材料との接触面積は小さいものとなるので、電子伝導性が劣化した正極活物質となってしまう。

## 【0067】

また、ミリングにより、粒子径  $3\ \mu\text{m}$  以上の粒子の粒度分布が体積基準の積算頻度にして 22% 以下とすることが好ましい。合成原料の粒度分布を上記範囲とすると、合成原料は、表面積として、合成反応に十分な表面活性を得ることができる広さを有している。したがって、焼成温度が例えば  $600^\circ\text{C}$  という合成原料の融点以下という低い温度であっても、反応効率が良好であり、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。

## 【0068】

さらにまた、 $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の粉体密度が  $2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$  以上となるように、ミリングを施すことが好ましい。上記粉体密度となるように合成原料を微小化することにより、 $\text{LiFePO}_4$  の比表面積を大きくすることができる。これにより、 $\text{LiFePO}_4$  と炭素材料との接触面積を大きくすることができ、正極活物質の電子伝導性を向上させることが可能となる。したがって、合成原料を含有する混合物にミリングを施すことにより、高容量である非水電解液電池 1 を実現する正極活物質を製造することができる。

## 【0069】

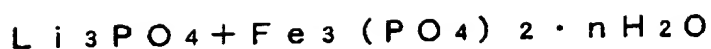
焼成工程では、ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する。混合物を焼成することにより、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを反応させ、 $\text{LiFePO}_4$  を合成する。

## 【0070】

$\text{LiFePO}_4$  の合成反応は、下記化 2 に示す反応式で表される。なお、下記化に示す反応式においては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  又はその水和物である  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ただし、 $n$  は水和数である。) とを反応させた場合を示す。

## 【0071】

## 【化2】



(ただし、 $n$ は水和数であり、無水物のとき $n=0$ である。)



## 【0072】

上記化2に示す反応式から明らかなように、合成原料として $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ を用いた場合、副生成物が生じない。また、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、副生成物として無毒である水のみが生じるが、副生成物の生成は少量である。したがって、 $\text{LiFePO}_4$ の収率を大幅に向上させることができる。

## 【0073】

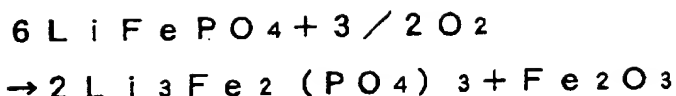
混合物の焼成を行う際の焼成温度は、上記の合成方法により $400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ とすることが可能であるが、電池性能を考慮すると、 $600^\circ\text{C}$ 程度とすることが好ましい。焼成温度が $400^\circ\text{C}$ 未満であると、化学反応及び結晶化が十分に進まず、合成原料である $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等の不純物相が存在し、均一な $\text{LiFePO}_4$ を得られない虞がある。一方、焼成温度が $900^\circ\text{C}$ を上回ると、結晶化が過剰に進行して $\text{LiFePO}_4$ の粒子が大きくなり、 $\text{LiFePO}_4$ と炭素材料との接触面積が減少し、電子伝導性が下がるため、十分な放電容量を得られない虞がある。

## 【0074】

焼成時において、合成された $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体中の $\text{Fe}$ は2価の状態である。このため、合成温度である $600^\circ\text{C}$ 程度の温度においては、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体中の $\text{Fe}$ は、焼成雰囲気中の酸素によって下記化3に示す反応式により $\text{Fe}^{3+}$ にすみやかに酸化されてしまう。これに起因して、3価の $\text{Fe}$ 化合物等の不純物が生成され、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。

## 【0075】

【化3】



【0076】

そこで、焼成雰囲気として窒素、アルゴン等の不活性ガス又は水素や一酸化炭素等の還元性ガスを用いるとともに、焼成雰囲気中の酸素濃度を、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体中のFeが酸化されない範囲、すなわち1012体積ppm以下とすることが好ましい。焼成雰囲気中の酸素濃度を、1012体積ppm以下とすることにより、600℃程度の合成温度においてもFeの酸化を防止し、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成を確実に行うことが可能となる。

【0077】

焼成雰囲気中の酸素濃度が1012体積ppmよりも高い場合には、焼成雰囲気中の酸素量が多すぎるため、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体中のFeが $\text{Fe}^{3+}$ に酸化されてしまい、これに起因して不純物が生成してしまうため、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう虞がある。

【0078】

焼成後の $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の取り出しについては、焼成後の $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の取り出し温度、すなわち $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体を大気中に暴露する際の $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の温度は305℃以下とすることが好ましい。また、焼成後の $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の取り出し温度を204℃以下とすることがより好ましい。 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の取り出し温度を305℃以下とすることにより、焼成後の $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成されることを防止できる。

【0079】

焼成後に $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体を十分に冷却しない状態で取り出した場合、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成される虞がある。しかしながら、あまり低い温度まで $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体を冷却したのでは、作業効率の低下を招く虞がある。

## 【 0 0 8 0 】

したがって、焼成後の  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の取り出し温度を  $305^\circ\text{C}$  以下とすることにより、焼成後の  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体中の  $\text{Fe}$  が大気中の酸素により酸化されて不純物が生成されることを防止するとともに、作業効率も維持することが可能となり、電池特性として好ましい特性を有する  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を効率よく合成することができる。

## 【 0 0 8 1 】

なお、焼成後の  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の冷却は焼成炉内で行うが、このときの冷却方法は、自然冷却でも良く、また、強制冷却でも良い。ただし、冷却時間の短縮、すなわち、作業効率を考慮した場合には、強制冷却することが好ましい。そして、強制冷却する場合には、焼成炉内を上述した酸素濃度、すなわち  $1012$  体積 ppm 以下とするように酸素と不活性ガスとの混合ガス、又は不活性ガスのみを焼成炉内に供給すれば良い。

## 【 0 0 8 2 】

上記においては、ミリング工程前に炭素材料の添加を行っているが、炭素材料の添加は、ミリング工程後または焼成工程後に行うことも可能である。

## 【 0 0 8 3 】

ただし、炭素材料を焼成工程後に添加する場合、焼成時の還元効果、及び酸化防止効果を得ることはできず、導電性向上効果のみのために用いるという条件が付く。したがって、炭素材料を焼成工程後に添加する場合、他の手段により  $\text{Fe}^{3+}$  の残存を防止することが必要となる。

## 【 0 0 8 4 】

また、炭素材料を焼成工程後に添加する場合、焼成により合成された生成物は  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体ではなく、 $\text{LiFePO}_4$  である。そこで、焼成により合成された  $\text{LiFePO}_4$  に炭素材料を添加した後、再度ミリングを施す。ミリングを再度行うことにより、添加した炭素材料は微細化され、 $\text{LiFePO}_4$  の表面に付着しやすくなる。また、ミリングを再度行うことにより、 $\text{LiFePO}_4$  と炭素材料とが十分に混合されるので、微細化された炭素材料を  $\text{LiFePO}_4$  の表面に均一に付着させることができる。したがって、焼成後に炭素材料を添加

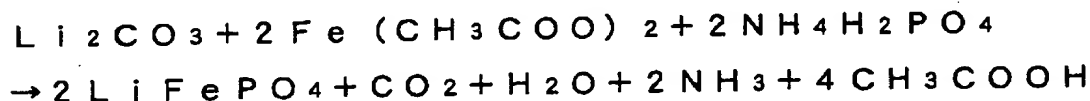
した場合においても、ミリング工程前に炭素材料を添加した場合と同様の生成物、すなわち  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を得ることが可能であり、また、上述した同様の効果を得ることが可能である。

## 【0085】

また、上記においては、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  の合成原料として  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  又はその水和物である  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ただし、 $n$  は水和数である。) とを用いる場合について説明したが、本発明はこれに限定されず、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  の合成原料として、炭酸リチウム、リン酸二水素アンモニウム及び酢酸鉄 (II) を所定比で混合し、焼成し、下記化 4 に示す反応によって  $\text{LiFePO}_4$  を合成することも可能である。

## 【0086】

## 【化 4】



## 【0087】

上述のようにして得られた  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を正極活物質として用いた非水電解液電池 1 は、例えば次のようにして製造される。

## 【0088】

負極 2 としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極 2 が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極 2 として用いることもできる。

## 【0089】

正極 4 としては、まず、正極活物質となる  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極 4

が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0090】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0091】

そして、負極2を負極缶3に收容し、正極4を正極缶5に收容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、コイン型の非水電解液電池1が完成する。

【0092】

以上のようにして製造された $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体を正極活物質とする非水電解液電池1は、正極活物質の充填率が高く、電子伝導性に優れたものとなる。したがって、この非水電解液電池1は、リチウムイオンのドーブ及び脱ドーブが良好に行われるため、大容量を有するとともに、 $\text{LiFePO}_4$ が本来有する優れたサイクル特性が十分に引き出されるため、大容量且つサイクル特性に優れる。

【0093】

なお、上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0094】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0095】

<実施例1>

〔正極活物質の調製〕

まず、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ と $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ とを、リチウムと鉄との元素比率が1:1となるように混合し、さらに一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ であるケツチェ



ンブラックを添加して混合物とした。次に、混合物及び直径 1 0 m m のアルミナ製ボールを、質量比で混合物：アルミナ製ボール＝1：2として直径 1 0 0 m m のアルミナ製ポットに投入し、遊星型ボールミルを用いてこの混合物にミリングを施した。なお、遊星型ボールミルとして、実験用遊星回転ポットミル「L A - P O<sub>4</sub>」（伊藤製作所製）を使用し、下記に示す条件としてミリングを施した。

【 0 0 9 6 】

遊星型ボールミルミリング条件

公転半径 ： 2 0 0 m m

公転回転数： 2 3 0 r p m

自転回転数： 2 3 0 r p m

運転時間 ： 1 0 時間

次に、上記においてミリングを施した混合物のタップ密度を、図 3 に示す石山式比容積試験機を用いて測定した。

【 0 0 9 7 】

この試験機は、底面にゴム板 1 1 が敷設されている試験箱 1 2 内に、容量 2 0 m l の目盛り付き試験管が収容される 2 本の金属管 1 3 と、この金属管 1 3 を所定の高さから落下させるための回転翼 1 4 を有して構成されている。

【 0 0 9 8 】

上記金属管 1 3 は、図 4 に示すように、容量 2 0 m l の目盛り付き試験管 1 5（容量 2 0 m l、重さ 1 5 ～ 1 6 g、高さ A：1 7 4 ～ 1 7 6 m m、外径 B：1 6 ～ 1 7 m m、内径：1 4 . 7 ～ 1 5 . 7 m m）に足る大きさとされており、試験箱 1 2 内に上下可動に支持されている。この金属管 1 3 には、上部にツバ部 1 6 が設けられ、またその開口部が蓋 8 によって閉じられるようになっている。この蓋 1 7 とツバ部 1 6 とはバネ 1 8 によって連結され、バネ 1 8 の伸展によって蓋 1 7 が外され、試験管 1 5 の出し入れが可能となされるときに、当該金属管 1 3 が上下動したときにバネ 1 8 の弾性力によって蓋 1 7 が外れないようになっている。

【 0 0 9 9 】

上記回転翼 1 4 は上記 2 本の金属管 1 3 の間に配置されている。この回転翼 1

4 は、図 5 に示すように、等間隔に取り付けられたカギ状の 2 枚の翼 1 9 を有してなり、上記試験箱 1 2 の左右壁面を貫通している回転軸 2 0, 2 1 によって所定の高さ位置に支持されている。すなわち、この回転翼 1 4 は、2 枚の翼 1 9 がそれぞれ上側に来るときに上記金属管 1 3 のツバ部 1 6 の下面に当接し、さらに回転することでこのツバ部 1 6 を持ち上げ、これによって金属管 1 3 の底部のゴム板 1 1 からの高さ  $h$  が 4 5 mm となるような位置に支持されている。

## 【 0 1 0 0 】

なお、この回転翼 1 4 を支持する一方の回転軸 2 1 は、試験箱 1 2 の外部に設置されたモータ 2 2 に連結され、上記回転翼 1 4 がモータ 2 2 の駆動力によってこの回転軸 2 1 を介して回転されるようになっている。また、回転翼 1 4 を支持する他の一方の回転軸 2 0 には、カウンタ 2 3 が取り付けられ、これによって回転翼 1 4 の回転回数が測定できるようになっている。

## 【 0 1 0 1 】

したがって、上記金属管 1 3 は、モータ 2 2 によって回転翼 1 4 が回転し、2 枚の翼 1 9 がツバ部 1 6 に離接する度に底面より 4 5 mm 高い位置に持ち上げられ、その位置からゴム板 1 1 に落下される。そして、その落下回数は、上記カウンタ 2 3 によって測定されることになる。

## 【 0 1 0 2 】

正極活物質のタップ密度の測定は、上記試験機を用いて、以下に示すようにして行われる。

## 【 0 1 0 3 】

まず、精秤した試料 5 ~ 1 0 g (例えば 1 0 g) を、2 0 m l の目盛りつき試験管 1 5 に静かに投入し、この時の容積 (見かけタップ密度) を目盛りによって読み取る。ついで、このようにして試料がセットされた試験管 1 5 を金属管 1 3 の中に収容して蓋 1 7 を閉じ、回転翼 1 4 を回転させて、金属管 1 3 を底面より 4 5 mm 高い位置から落下させるといった落下操作を 2 秒間に 1 回の割合で 4 0 0 回行う。このように金属管 1 3 を落下させた後、試験管 3 内の試料の容積 (永久タップ密度) を目盛りによって読みとる。

## 【 0 1 0 4 】

そして、タップ密度 ( $\text{g/cc}$ ) = 試料 ( $\text{g}$ ) / 容積 ( $\text{cc}$ ) という式に基づいて、タップ密度を算出する。なお、この試験は試験管 4 本について行われ、この試験により得られた結果の平均値をミリング後における合成原料のタップ密度とする。この測定によれば、実施例 1 において、ミリング後における混合物のタップ密度は  $0.40 \text{ g/cc}$  であった。

## 【0105】

次に、タップ密度測定後の混合物をセラミックるつぽに入れ、窒素雰囲気中の電気炉にて  $600^\circ\text{C}$  の温度で 5 時間焼成することにより、正極活物質として  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を得た。

## 【0106】

〔非水電解液を用いたテストセルの作製〕

上述のようにして得られた  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を正極活物質として用いた非水電解質電池を作製した。

## 【0107】

まず、正極活物質として実施例 1 で調製した  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を 85 重量部と、アセチレンブラックを 10 重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ (ビニリデンフルオロライド) 5 重量部とを混合した後、加圧成形して直径  $15.5 \text{ mm}$ 、厚み  $0.1 \text{ mm}$  のペレット状の正極とした。

## 【0108】

次いで、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

## 【0109】

次いで、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol/l}$  の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

## 【0110】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。そして、正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、直径  $20.0 \text{ mm}$ 、厚み  $1.6 \text{ mm}$  の 2016 型のコイン型テストセルを作製した。

【0 1 1 1】

<実施例 2>

遊星型ボールミルの公転回転数および自転回転数を 2 5 0 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を作製し、これを正極活物質として用いたコイン型テストセルを作製した。

【0 1 1 2】

<実施例 3>

遊星型ボールミルの公転回転数および自転回転数を 2 7 0 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を作製し、これを正極活物質として用いたコイン型テストセルを作製した。

【0 1 1 3】

<実施例 4>

遊星型ボールミルの公転回転数および自転回転数を 3 2 0 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を作製し、これを正極活物質として用いたコイン型テストセルを作製した。

【0 1 1 4】

<比較例 1>

遊星型ボールミルの公転回転数および自転回転数を 2 0 0 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を作製し、これを正極活物質として用いたコイン型テストセルを作製した。

【0 1 1 5】

<比較例 2>

遊星型ボールミルの公転回転数および自転回転数を 3 5 0 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を作製し、これを正極活物質として用いたコイン型テストセルを作製した。

【0 1 1 6】

以上のようにして作製した  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体に対して X 線回折測定を行った。そして、JCPDS-No. 4 0 1 4 9 9 に記載される粉末 X 線回折線と適合し、且つ他の回折線が確認されないものを  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体の単

相合成が行われたものと評価し、JCPDS-No. 401499に記載される粉末X線回折線と適合しない、又は適合しても他の回折線が確認されたものは、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成が行われなかったものと評価した。

【0117】

また、以上のようにして作製されたコイン型テストセルについて電池特性を評価するため、以下のようにして充放電試験を行い、種々の測定を行った。

【0118】

<充放電試験>

まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.2Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.2Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が $0.01\text{ mA/cm}^2$ 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させ、正極活物質の重量あたりの初回放電容量を測定した。なお、充電時、放電時ともに常温(25℃)で行い、このときの電流密度は $0.1\text{ mA/cm}^2$ とした。

【0119】

ついで、上記充放電サイクルを1サイクルとして、50サイクル後における正極活物質の重量あたりの放電容量を測定した。そして、初回放電容量に対する50サイクル後の放電容量の割合である放電容量維持率を求め、サイクル特性を評価した。

【0120】

なお、実用上の電池には、初回放電容量が $140\text{ mAh/g}$ 以上であり、容量維持率が80%以上であることが求められる。また、初回放電容量が $150\text{ mAh/g}$ 以上であり、容量維持率が90%以上であることがより好ましい。

【0121】

以上の測定結果、およびタップ密度の測定結果を表1に示す。

【0122】

【表 1】

	タップ密度 (g/cc)	XRDによる 判定	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1	0.40	○	149.5	92.2
実施例2	0.63	○	153.3	94.5
実施例3	1.02	○	151.2	94.1
実施例4	2.00	○	146.2	90.2
比較例1	0.35	×	120.3	78.1
比較例2	2.21	○	133.2	75.3

## 【0123】

表1より、 $\text{LiFePO}_4$ 複合体の合成原料において、ミリング後における合成原料のタップ密度が $0.4 \text{ g/cc}$ 以上、 $2.0 \text{ g/cc}$ である実施例1～実施例4の正極活物質は、JCPDS-No. 401499に記載される粉末X線回折線と適合し、且つ他の回折線が確認されておらず、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成が行われたことが判る。また、これを用いたテストセルは、初回放電容量が大きく、容量維持率も高いことがわかる。

## 【0124】

これに対して、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の合成原料において、ミリング後における合成原料のタップ密度が $0.4 \text{ g/cc}$ 未満である比較例1の正極活物質は、回折線と適合しない、又は適合しても他の回折線が確認されたため、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成が行われていないことがわかる。また、この正極活物質をもちいたテストセルは、初回放電容量が小さく、実用的でないことがわかる。

## 【0125】

また、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の合成原料において、ミリング後における合成原料のタップ密度が $2.0 \text{ g/cc}$ を越える比較例2の正極活物質は、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成が行われているものの、テストセルに適用すると容量維持率が低く、実用的でないことがわかる。

## 【0126】

以上より、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体を合成するに際して、ミリング後における合成原料のタップ密度を $0.4 \text{ g/cc}$ 以上、 $2.0 \text{ g/cc}$ とすることによ

り、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体の単相合成が確実に行われ、不純物が含有されていない正極活物質を製造することができる。また、このようにして製造される正極活物質を用いることにより、高容量でサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を製造することができるといえる。

【0127】

つぎに、正極活物質として、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体以外の $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 炭素複合体を複数合成し、これを用いた電池の特性評価を行った。

【0128】

<実施例5>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0129】

<実施例6>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0130】

<実施例7>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0131】

<実施例8>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0132】

<実施例9>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0133】

<実施例10>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0134】

<実施例 11>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0135】

<実施例 12>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0136】

<実施例 13>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0137】

<実施例 14>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0138】

<実施例 15>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0139】

<実施例 16>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0140】

<実施例 17>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外



は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0141】

<実施例 18>

正極活物質として、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成したこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0142】

以上のようにして作製された実施例 5～実施例 18 のコイン型テストセルについて上述した充放電試験を同様に行い、初回放電容量および充放電効率の測定を行った。その結果、いずれの実施例においても正極活物質の単相合成が確実に行われたことが確認され、これを用いたテストセルは、高容量でありサイクル特性に優れることが確認された。

【0143】

したがって、正極活物質として $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成するに際し、ミリング後における合成原料のタップ密度を $0.4\text{ g/cc}$ 以上、 $2.0\text{ g/cc}$ とすることにより、不純物が含有されていない正極活物質を製造することができる。また、このようにして製造される正極活物質を用いることにより、高容量でサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を製造することができる。

【0144】

[ポリマー電解質を用いたテストセルの作製]

<実施例 19>

まず、ゲル状電解質を以下に示すようにして作製した。まず、ヘキサフルオロプロピレンが 6.9 重量%の割合で共重合されたポリフッ化ビニリデンと、非水電解液と、ジメチルカーボネートとを混合し、攪拌、溶解させ、ゾル状の電解質溶液を調製した。次いで、ゾル状の電解質溶液に、ビニレンカーボネート (VC) を 0.5 重量%の割合で添加してゲル状電解質溶液とした。なお、非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) と、プロピレンカーボネート (PC) とを体積比で 6:4 の割合で混合した混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $0.85\text{ mol/kg}$  の割合で溶解させたものを使用した。

## 【0145】

次いで、正極を以下に示すようにして作製した。まず、実施例2で作製した  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を85重量部と、アセチレンブラックを10重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ（ビニリデンフルオロライド）5重量部とを混合した後、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にした正極合剤を準備した。次に、この正極合剤を厚み  $20\text{ }\mu\text{m}$  のアルミ箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経て正極塗布箔を作製した。次に、この正極塗布箔の片面にゲル状電解質溶液を塗布後、乾燥して溶剤を除去した後、セルの径に準じて直径  $15\text{ mm}$  の円形に打ち抜き、正極電極とした。

## 【0146】

次いで、負極を以下に示すようにして作製した。まず、黒鉛粉末にバインダーとしてフッ素樹脂粉末を10重量%混合し、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを銅箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経てセルの大きさに準じて直径  $16.5\text{ mm}$  の円形に打ち抜き、負極電極とした。

## 【0147】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、直径  $20\text{ mm}$ 、厚み  $1.6\text{ mm}$  の2016型のコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

## 【0148】

## &lt;比較例3&gt;

正極活物質として、比較例1で作製した  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を用いること以外は実施例19と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

## 【0149】

## &lt;比較例4&gt;

正極活物質として、比較例2で作製した  $\text{LiFePO}_4$  炭素複合体を用いること以外は実施例19と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

## 【0150】

以上のようにして作製した実施例5および比較例3、4のポリマー電池につい

て、上述のように、非水電解液を用いたテストセルに対して行った充放電特性試験を同様にして行って初回充放電容量および50サイクル後における容量維持率を測定し、電池特性を評価した。

## 【0151】

以上の測定結果を、正極活物質のタップ密度と合わせて表2に示す。なお、実用上の電池には、初回放電容量が140mAh/g以上であり、容量維持率が80%以上であることが求められる。また、初回放電容量が150mAh/g以上であり、容量維持率が90%以上であることがより好ましい。

## 【0152】

【表2】

	タップ密度 (g/cc)	XRDによる 判定	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例19	0.63	○	152.1	92.5
比較例3	0.35	×	120.2	76.5
比較例4	2.21	○	132.4	72.2

## 【0153】

表3から、 $\text{LiFePO}_4$ 炭素複合体を合成するに際し、ミリング後における合成原料のタップ密度を0.4g/cc以上、2.0g/ccとして製造された正極活物質を用いた実施例19の非水電解質電池は、非水電解質として非水電解液の代わりにゲル状電解質を用いた場合においても放電容量が向上し、サイクル特性が向上することが確認された。

## 【0154】

## 【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明に係る正極活物質の製造方法によれば、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ （但し、式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ であり、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbのうち少なくとも1種以上である。）で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程により得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程とを備え、且つ上記の何れかの工程で炭素材料を添加し、上記ミリング

工程後において、合成原料のタップ密度を  $0.4 \text{ g/cc}$  以上、 $2.0 \text{ g/cc}$  以下とするので、合成原料を十分に微細化し、焼成工程において合成原料同士が接触する接触面積を十分に確保できる。したがって、この正極活物質の製造方法によれば、焼成工程において合成反応の反応効率がよく、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。その結果、不純物が含有されていなく、優れた電池特性を実現する正極活物質が製造される。

【0155】

また、本発明に係る非水電解質電池の製造方法によれば、上述のように製造される正極活物質を用いて非水電解質電池を製造するので、電池容量やサイクル特性といった電池特性に優れた非水電解質電池を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用した非水電解質電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】

炭素材料のラマンスペクトルピークを示す特性図である。

【図3】

正極活物質の合成原料のタップ密度を測定するのに用いた測定装置を示す模式図である。

【図4】

上記測定装置の金属管及び試験管を示す正面図である。

【図5】

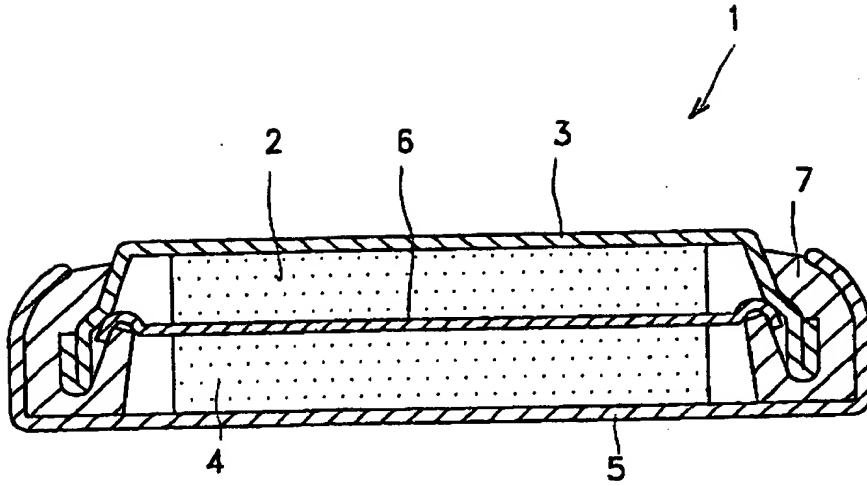
上記測定装置の金属管及び回転翼を示す側面図である。

【符号の説明】

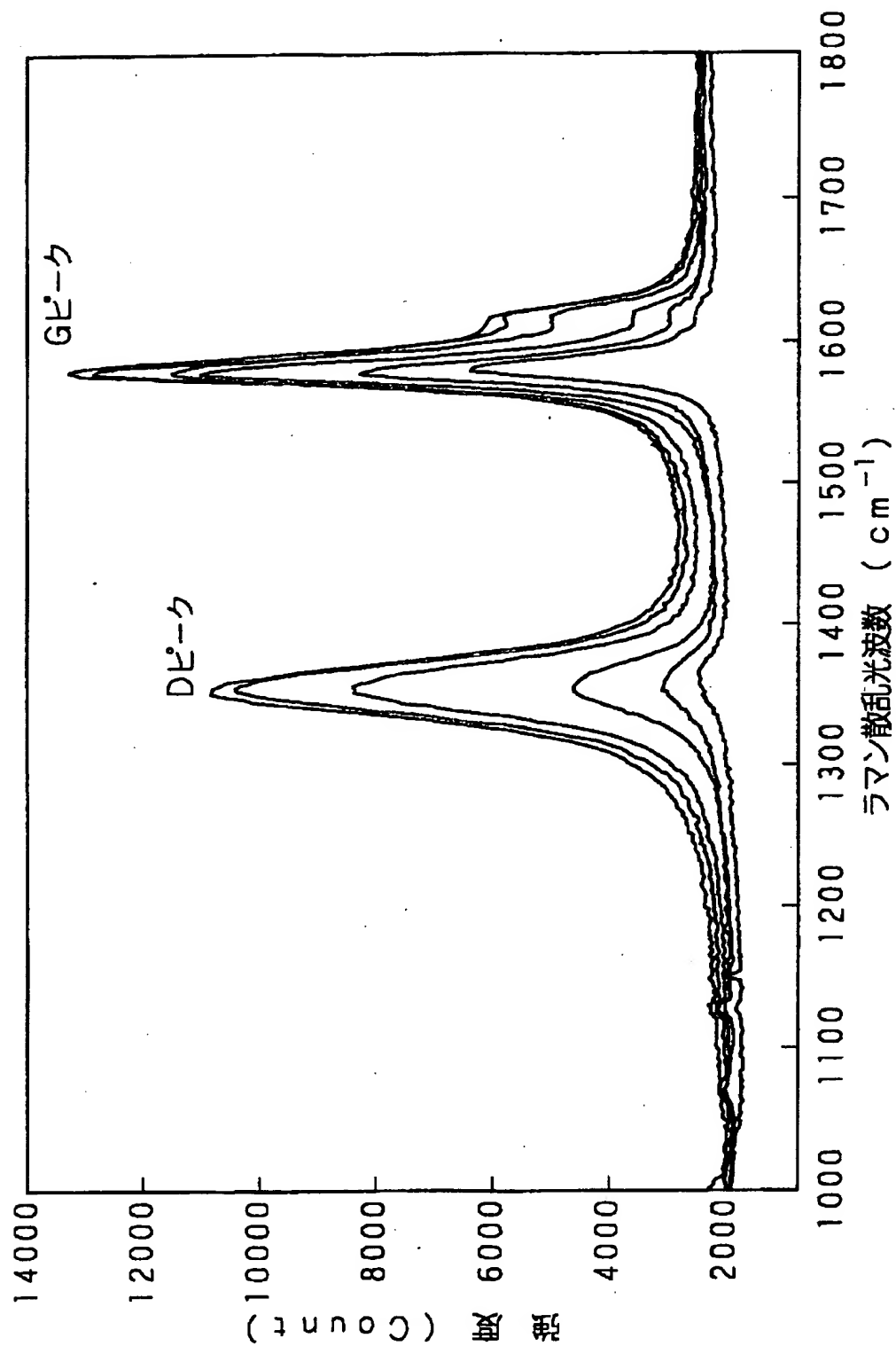
1 非水電解液電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6 セパレータ、7 絶縁ガスケット

【書類名】 図面

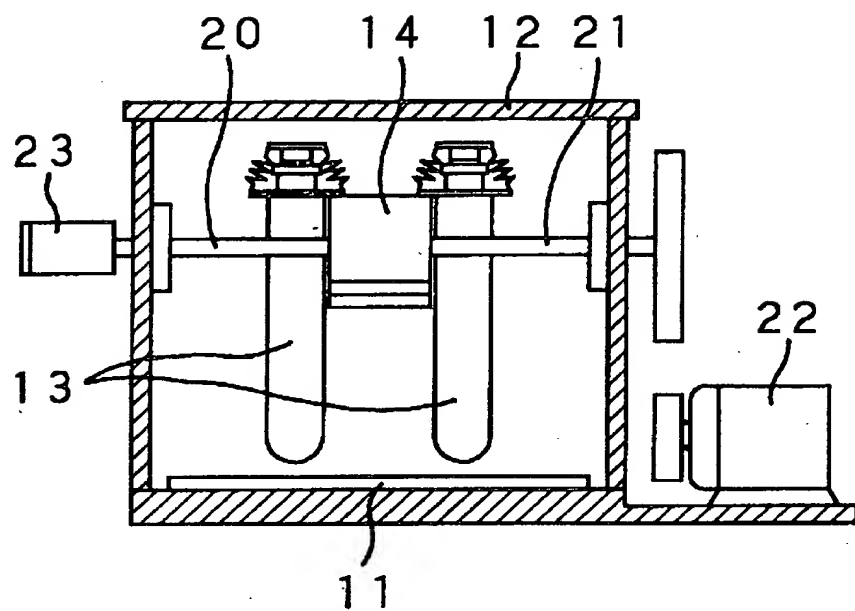
【図 1】



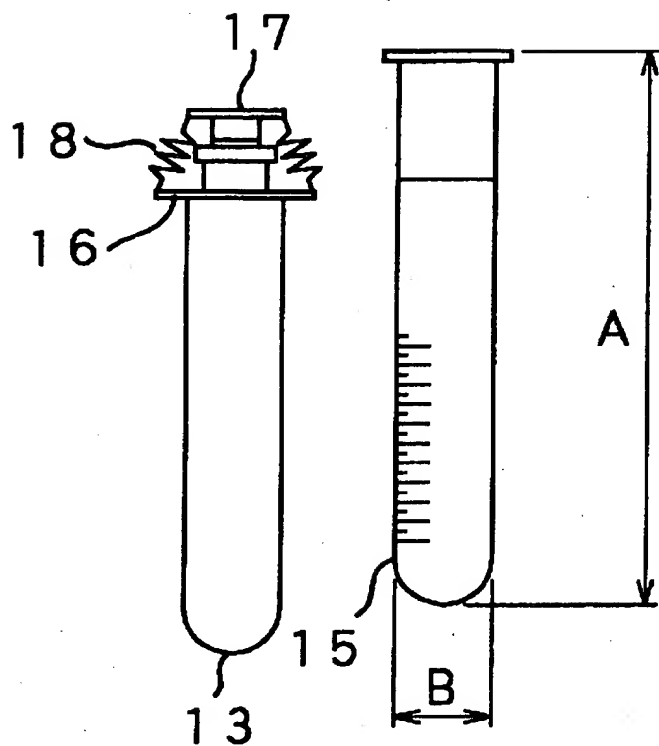
【図 2】



【図 3】

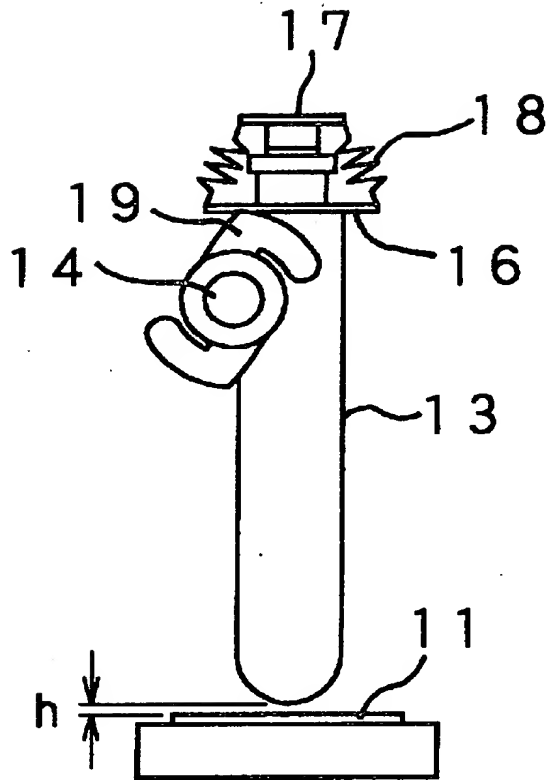


【図 4】





【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量およびサイクル特性といった電池特性を実現する正極活物質を製造する。

【解決手段】 一般式  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  (但し、式中、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ であり、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbのうち少なくとも1種以上である。) で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程により得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程とを備え、且つ上記の何れかの工程で炭素材料を添加し、上記ミリング工程後において、合成原料のタップ密度を  $0.4 \text{ g/cc}$  以上、 $2.0 \text{ g/cc}$  以下とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社